Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd.[1]

(Synthetische Darstellung des Parvolins.)

Von Dr. **Alfred Waage.**

(Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Prof. Lieben.)

Die charakteristischen Verbindungen der Aldehyde der Ameisensäure-Reihe mit Ammoniak sind noch nicht für alle bekannten Homologen dargestellt worden.

Die Mehrzahl dieser Körper besitzt die allgemeine Formel

$$C_nH_{2n}.O.NH_3 = C_nH_{2n}\langle{}^{OH}_{NH_2}.$$

Hierher gehört das Acetaldehyd-Ammoniak von Liebig, erhalten durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine ätherische Lösung von Aldehyd; ferner die Ammoniakverbindung des normalen Butyraldehydes, als welche die von Guckelberger dargestellte Verbindung betrachtet werden kann, die von Strecker durch Schütteln mit concentrirtem wässerigen Ammoniak erhaltene Verbindung des Isovaleraldehydes und das von Erlenmeyer beschriebene Oenantholammoniak, welches ebenfalls durch Mengen von wässerigem Ammoniak mit Aldehyd entsteht.

Ameisen- und Isobutyraldehyd dagegen geben anders constituirte Verbindungen.

Leitet man nämlich über erwärmtes Trioxymethylen trockenes Ammoniak, so entsteht eine einsäurige Base, das Hexamethylenamin $(CH_2)_6.N_4$ (Butlerow).

Ferner hat Lipp beim Zusatz von Isobutyraldehyd zu überschüssigem concentrirtem Ammoniak einen Körper von der Formel $(C_4H_8)_7H_6ON_6 = C_{28}H_{62}N_6O$ bekommen.

---

[1] Vrgl. Monatshefte III. 693. Vorl. Mittheilung.

Auch gibt Oenanthol mit trockenem Ammoniak öliges Hydrooenanthamid $(C_7H_{14})_3N_2$.

Diese Verbindungen entstehen also sämmtlich durch directe Vereinigung von Aldehyd mit Ammoniak. Sie sind mit Ausnahme der Oenantholverbindungen feste krystallisirende Körper, welche, bei gewöhnlicher Temperatur stabil, durch Säuren in Aldehyd und Ammoniak zerlegt werden.

Da die Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd bisher noch nicht studirt worden war, so unterzog ich mich — einer Aufforderung des Herrn Prof. Lieben Folge leistend — dieser Aufgabe, und befasste mich weiterhin mit dem Zersetzungsproducte des erhaltenen Propionaldehyd-Ammoniaks.

Das erforderliche Propionaldehyd stellte ich in der von Lieben und Zeisel[1] angegebenen Weise dar; ich erzielte eine Ausbeute von 60 bis 65%.

Aldehyd-Ammoniak.

Als Lösungsmittel für das Aldehyd empfiehlt sich am besten Petroleumäther, und zwar die Fractionen bis 100° C. Operirt man aber bei gewöhnlicher Temperatur, so bekommt man keinen mit oben erwähnten Verbindungen vergleichbaren Körper; es ist daher nöthig, das in Petroleumäther gelöste Aldehyd — ich nahm gleiche Volume von beiden — mit einer Kältemischung zu umgeben.

Ein Strom von sorgfältig getrocknetem Ammoniak fällt dann einen weissen flockigen Niederschlag, welcher in Petroleumäther schwerer löslich ist als in Äther und Alkohol.

Entfernt man nun die Kältemischung, so zerfliessen die weissen Flecken und bilden eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit; die untere Schicht ist Wasser und enthält beträchtliche Mengen aus der oberen gelöst; diese besteht aus einem öligen, anfangs fast farblosen und dünnflüssigen Körper von basischer Reaction.

Dieses basische Öl oder „Rohproduct", wie ich es im Folgenden immer nennen will, entsteht direct, wenn Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur durch das Aldehyd streicht.

---

[1] Monatshefte IV. 14.

Die Analyse des entstandenen festen Aldehydammoniaks war wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nur schwer zu bewerkstelligen, und musste ich mich auf die Bestimmung des Ammoniakgehaltes beschränken, welche in der folgenden Weise durchgeführt wurde: In einer tubulirten Glasglocke befand sich, von Kältemischung umgeben, das unten ausgezogene und mit dem Ende durch den Tubus der Glocke herausragende cylindrische Gefäss mit der Lösung des Aldehydes. Das herausragende Rohr war mit einem Glashahn versehen.

Durch ein Zuleitungsrohr wurde nun getrocknetes Ammoniak in die Flüssigkeit eingeführt. Nach zweistündiger Einwirkung liess ich unverändertes Aldehyd und das Lösungsmittel durch den Glashahn abfliessen, saugte dann stark gekühlte Luft nach, und brachte eine gewogene Menge titrirter Schwefelsäure zu dem entstandenen Producte.

Die Gewichtszunahme des cylindrischen Gefässes gegenüber dem leeren Gefässe, weniger der zugefügten Schwefelsäure, bezeichnete — allerdings in nicht sehr genauer Weise — die Menge des vorhandenen, nun durch Schwefelsäure zersetzten Aldehydammoniaks.

Ich bekam 1·67 Grm. aus 5 Grm. Aldehyd.

Die Reactionsflüssigkeit wurde nun theilweise mit Ammoniak zurücktitrirt, theilweise mit Platinchlorid gefällt.

Die durch Schwefelsäure gebundene Ammoniak-Menge betrug:

durch Titriren bestimmt 0·41303 Grm. NH_3

durch Darstellung von Platinsalmiak bestimmt 0·4153 Grm. NH_3.

Diese Mengen entsprechen 24·7%, beziehungsweise 24·8% Ammoniak in der erhaltenen Verbindung.

Für die Formel $CH_3.CH_2.CH\langle^{OH}_{NH_2}$, eine dem gewöhnlichen Aldehydammoniak entsprechende Structur, berechnen sich 22·66% Ammoniak. Es dürfte somit die Annahme dieser Formel für das Propionaldehyd-Ammoniak gerechtfertigt sein. Der Versuchsfehler von 2% ist bei der Art der Bestimmung leicht zu verstehen;

für jede andere Formel würde der Ammoniakgehalt von der obigen Zahl viel bedeutender abweichen.

Propionaldehyd-Ammoniak zeigt also bei gewöhnlicher Temperatur ein anderes Verhalten als die übrigen entsprechenden Verbindungen, doch ist es auch ein weisser, anscheinend krystallinischer Körper, dessen Zusammensetzung mit der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O . NH_3$ übereinstimmt.

Zersetzungsproducte von $C_3 H_6 O . NH_3$.

Wie bereits erwähnt, zerfliesst es, sobald die Kältemischung entfernt wird; das hierbei sich abscheidende Öl ist ziemlich löslich in Wasser, schwach gelb gefärbt und besitzt einen höchst widerlichen Geruch; es wird beim Stehen dickflüssiger, färbt sich dunkel und gibt längere Zeit Ammoniak ab.

Es ist wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht destillirbar, auch nicht im Vacuum, und wird durch Säuren energisch zerlegt unter Entwickelung von weissen Dämpfen und deutlichem Geruche nach Propionaldehyd und dessen von Lieben und Zeisel[1] dargestellten Condensationsproducte $C_6 H_{10} O$.

Die Elementaranalyse ergab $60 \cdot 5\%$ C. und $11 \cdot 4\%$ H. Der Stickstoffgehalt beträgt 17%.

Diese Zahlen haben keinen erheblichen Werth, da sich das Product beim Stehen fortwährend verändert und seinem ganzen weiteren Verhalten nach ein Gemenge mehrerer Körper sein dürfte. Doch zeigen der bedeutend höhere Kohlenstoff- und geringere Wasserstoff-Gehalt gegenüber dem festen Aldehydammoniak, dass nicht nur Wasser, sondern auch Ammoniak aus letzterem austreten, um das ölige Product zu bilden, und dass eine Condensation zu complicirteren Molekeln stattfindet.

Es ist mir nicht gelungen, brauchbare Salze von diesem Körper darzustellen, welche zu einer Trennung der Bestandtheile hätten führen können.

Bleibt des Rohproduct etwa eine Woche sich selbst überlassen an der Luft stehen, so bilden sich sehr langsam schöne farblose tafelförmige Krystalle.

[1] Monatshefte IV 16.

Diese konnten entweder schon in dem Rohproducte enthalten sein und durch Verdunstung desselben zur Ausscheidung gelangen, oder sie konnten unter dem Einflusse der athmosphärischen Luft entstehen und zwar vielleicht durch Vermittlung des Sauerstoffs oder der in der Luft enthaltenen Kohlensäure.

Gegen die erste Annahme spricht von vornherein der Umstand, dass das Öl auch beim langen Stehen nur sehr wenig verdunstet. Durch Oxydation entstehen die Krystalle ebenfalls nicht, wovon ich mich dadurch überzeugte, dass ich das Rohproduct längere Zeit mit blossem Sauerstoffe in Berührung liess; es zeigte sich keine Spur von Krystallisation.

Die letzte Vermuthung jedoch, dass die Kohlensäure das wirksame Agens sei, fand durch Versuche eine entschiedene Bestätigung.

Bringt man das Rohproduct in eine mit Kohlensäure gefüllte Glasglocke, oder lässt man einen Kohlensäurestrom durch dasselbe streichen, so scheiden sich bald so viele kleine Kryställchen aus, dass die Masse breiig wird; krystallisirt man sie aus Äther um, in welchem sie sehr leicht löslich sind, so erweisen sie sich als identisch mit den spontan entstandenen Krystallen.

Um ganz sicher sein zu können, dass die Kohlensäure wirklich wesentlich ist beim Entstehen dieses merkwürdigen Körpers, führte ich durch des Rohproduct einen Luftstrom, welcher von Kohlensäure befreit war; aber es war keine Spur einer Veränderung zu bemerken, bevor nicht Kohlensäure hinzutrat; in diesem Falle trat auch die Krystallisation wieder ein.

Folgendes Verfahren diente mir nun dazu, grössere Mengen zu erhalten.

Das Rohproduct, wie es bei gewöhnlicher Temperatur aus Aldehyd und Ammoniak entsteht, wird zunächst von mechanisch beigemengtem Ammoniak durch einen mehrere Stunden wirkenden starken Luftstrom und sodann von der Wasserschicht befreit; zur gänzlichen Reinigung von Ammoniak liess ich es 2—3 Tage über Schwefelsäure stehen, löste dann in Alkohol und behandelte die Lösung einen halben Tag mit Kohlensäure. Lässt man nun den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, so scheiden sich nach und nach die Krystalle aus; viel schneller geschieht dies, wenn man einige fertige Exemplare einsät. Aus dem ent-

standenen dicken Brei wird die Mutterlauge abgesaugt, und die zwischen Papier abgepressten Krystalle werden aus Äther mehrmals umkrystallisirt. Aus 100 Grm. Aldehyd kann man, bei richtiger Beobachtung der Umstände, 30 Grm. dieses Körpers bekommen.

Sorgt man nicht für eine sehr sorgfältige Befreiung des Rohproductes von mechanisch beigemengtem Ammoniak, so erhält man beim Hinzubringen der Kohlensäure einen amorphen weissen Niederschlag, der in Äther unlöslich, in Wasser aber löslich ist, sich nicht unzersetzt aufbewahren lässt und bei verschiedenen Darstellungen ganz verschiedene Analysen-Resultate gab. Der Kohlenstoffgehalt in der Höhe von 40—50% entfernt sich weit von dem, welchen die Ammoniumcarbonate und das carbaminsaure Ammonium besitzen. Jedoch ist sehr wahrscheinlich, dass Ammoniumcarbonat in diesem Niederschlage enthalten ist, da er die Reactionen von Kohlensäure und Ammoniak in deutlichster Weise zeigt.

Die Krystalle sind öfter einen Centimeter lang und breit, wasserhell, farblos und sehr weich.

Herr Prof. v. Lang hatte die Güte, eine Messung derselben vorzunehmen; er hat mir folgendes Resultat mitgetheilt:

Krystalsystem asymmetrisch

Elemente $a : b : c = 1 : 1 \cdot 1848 : 0 \cdot 8015$

$bc = 94° 58'$

$ca = 72° 25'$

$ac = 101° 58'$

Beobachtete Flächen:

110, 010, 001, 011, 101.

Vorherrschende Flächen: 100; auch sind einige Krystalle verlängert nach der Axe c.

Theilbarkeit: Faserig nach 010.

Die Krystalle sind in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich, besonders leicht in Äther, unlöslich aber in Wasser.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 74° C.; er wird durch kleine Beimengungen der Mutterlauge nicht beeinflusst.

Die Elementaranalyse führte zur Annahme der empirischen Formel $C_{15}H_{29}N_3$.

I. 0·1315 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·1354 Grm. Wasser und 0·345 Grm. Kohlensäure.

II. 0·2032 Grm. Substanz gaben 0·2098 Grm. Wasser und 0·533 Grm. Kohlensäure.

III. 0·2268 Grm. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·03904 Grm. Stickstoff.

IV. 0·4007 Grm. Substanz gaben 0·06827 Grm. Stickstoff.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{15}H_{29}N_3$
Kohlenstoff	71·55,	71·53	—	—	71·71
Wasserstoff	11·44,	11·47	—	—	11·55
Stickstoff	—	—	17·21,	17·03	16·73
					99·99%.

Dieser Körper ist demnach sauerstofffrei und lässt durch seine empirische Formel nicht errathen, in welcher Weise die Kohlensäure bei seiner Entstehung thätig ist.

Auch die Mutterlauge enthält keine Kohlensäure.

Der krystallisirte Körper $C_{15}H_{29}N_3$ ist sehr leicht zersetzlich; über den Schmelzpunkt erhitzt, zeigt er bald Zerlegungserscheinungen, so dass eine Bestimmung der Dampfdichte nicht ausführbar ist. Sehr heftig geht die Zersetzung vor sich, sobald man Mineralsäuren einwirken lässt; es treten in diesem Falle Aldehyd und dessen Condensationsproduct auf. Selbst beim Digeriren mit warmem Wasser bemerkt man schwachen Aldehydgeruch.

Ein Platinsalz oder andere Salze darzustellen ist daher nicht möglich.

Die Unbeständigkeit der Krystalle und die complicirten Zersetzungserscheinungen erschwerten in hohem Grade alle Versuche, welche auf die Ergründung der Constitutionsformel gerichtet waren.

Ich versuchte einige Aufklärungen durch eine sorgfältig ausgeführte Zerlegung mittelst Säure zu erlangen. Ich wurde dazu durch die Beobachtung veranlasst, dass verdünnte Säuren aus $C_{15}H_{29}N_3$ Propionaldehyd und Methyäthylacrolein[1] ($C_6H_{10}O$) ausscheiden.

---

[1] Monatshefte IV. 10.

Es wurden 13 Grm. der Substanz mit ziemlich viel Wasser in einen Kochkolben gebracht, ferner wurde eine bestimmte Menge titrirter Schwefelsäure zugefügt und zum Kochen erhitzt. Die Krystalle lösten sich auf und entwickelten bedeutende Mengen C_3H_6O und $C_6H_{10}O$, welche mit den Wasserdämpfen überdestillirten. Das Destillat war neutral; es wurde mit Äther ausgeschüttelt und die mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknete Lösung destillirt. Die Scheidung des Aldehydes von seinem Condensationsproducte geschieht durch fractionirte Destillation sehr leicht, da letzteres erst bei 137° C. siedet.

Ich erhielt so 5 Grm. C_3H_6O und 2·5 Grm. $C_6H_{10}O$, dem Molekulargewichte nach also $3^1/_2$ mal so viel C_3H_6O als $C_6H_{10}O$. Da aber jedenfalls beim Aldehyd der grösste Versuchsfehler zu suchen ist, obwohl mit Eis gekühlt wurde, so würde sich in Wirklichkeit das Verhältniss etwas anders gestalten.

Mit dem im Destillirkolben befindlichen sauren Rückstande machte ich zur Untersuchung der basischen Zersetzungsproducte folgende drei Bestimmungen.

1. Versuch. Ein Theil des auf 500 Ccm. verdünnten Rückstandes wurde mit Ammoniak-Flüssigkeit von bestimmtem Gehalte bis zur Neutralisation versetzt; es ergab sich, dass 2·43 Grm. aus dem fraglichen Körper stammender Stickstoff an Schwefelsäure gebunden waren. Für die empirische Formel $C_{15}H_{29}N_3$ berechnen sich 2·3 Grm. Stickstoff; da das Ende der Reaction beim Titriren nicht deutlich zu erkennen war, so ist diese Differenz leicht erklärt.

2. Versuch. Ein anderer Theil des Rückstandes wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht; es fiel hierbei ein basisches Öl aus, das sich schon durch den Geruch als das im Weiteren zu beschreibende Parvolin erwies. Derselbe Geruch war auch beim Titriren (während des ersten Versuches) aufgetreten.

Ich destillirte nun die ausgeschiedenen basischen Bestandtheile in vorgelegte Salzsäure, dampfte die saure Lösung ein und fällte mit Platinchlorid. Die Fällung hatte ganz das Aussehen von Platinsalmiak; 5·4029 Grm. dieses Salzes gaben 2·357 Grm. Platin, das sind 43·6%, während reiner Platinsalmiak 43·79% enthält.

Das Filtrat wurde zur Trockniss gebracht und mittelst absoluten Alkohols vom überflüssigen Platinchlorid befreit. Der Rückstand war roth und hatte ganz das Aussehen des Parvolin-Platindoppelsalzes. 1·0556 Grm. lieferten beim Glühen 0·349 Grm. Platin, das sind 30·2%, während reines Parvolinsalz 28·5% Platin enthält gemäss der Formel $(C_9H_{13}N.HCt)_2Pt.Cl_4$. Die Ursache dieser Ungenauigkeit liegt wohl in einer kleinen Beimengung von Platinsalmiak, welcher in Lösung gegangen war.

Eine Bestätigung, dass die vorliegende Base identisch mit dem Parvolin ist, lieferte der 3. Versuch, bei welchem aus dem obigen Rückstande freies Parvolin dargestellt wurde, das den richtigen Siedepunct von 195° C. hatte.

Beim Destilliren des Parvolins blieb ein dunkler harziger Rückstand, wie auch neutrale Nebenproducte in geringer Menge bei der Zersetzung mit Säure entstanden waren.

In folgenden Zahlen drückt sich das thatsächliche Resultat des ganzen Versuches aus. Ich erhielt aus 13·8 Grm. Substanz:

5·3 Grm. Propionaldehyd,
2·5 Grm. Methyläthylacrolein,

ferner an basischen Producten:

2·7 Grm. Parvolin $(C_9H_{13}N)$,
2·06 Grm. Ammoniak durch Darstellung von Platinsalmiak bestimmt,

oder zusammen 2·4 Grm Stickstoff.

Da diese Bestimmungen einer Reihe bedeutender Versuchsfehler — besonders das öftere Destilliren — ausgesetzt waren, so musste man einen ziemlich grossen Abgang in der Gesammtmenge der zu erhaltenden Zersetzungsproducte voraussehen.

Annähernd liessen sich das Ergebniss durch die Formelgleichung ausdrücken, wie folgt:

$$2C_{15}H_{29}N_3 + 6H_2O = C_6H_{10}O + 5C_3H_6O + H_2{}^{1} + C_9H_{13}N + 5NH_3$$

Dann müssten aber erhalten werden:

2·69 Grm. $C_6H_{10}O$ und 3·71 Grm. $C_9H_{13}N$
7·97 Grm. C_3H_6O und 2·2 Grm. NH_3
2·3 Grm. N.

[1] In welcher Weise die zwei Wasserstoffatome austreten können, wird später besprochen werden, vielleicht reduciren sie $C_6H_{10}O$ zu Hexylalkohol.

Aus den erhaltenen Zersetzungsproducten ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit die Folgerung, dass in dem krystallisirten Körper $C_{15}H_{29}N_3$ eine oder mehrere Molekeln $C_6H_{10}O$ beziehungsweise C_3H_6O vorgebildet seien und zwar in Form der zweiwerthigen Reste $C_3H_6\langle$ und $C_6H_{10}\langle$, welche mittelst Stickstoffatomen oder Imidgruppen verkettet sind.

Dass nicht $C_6H_{10}O$ unter dem Einflusse der Schwefelsäure in Aldehyd oder umgekehrt dieses in $C_6H_{10}O$ verwandelt wird, ergaben mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit zwei entsprechend angestellte Versuche. Weder $C_6H_{10}O$ noch C_3H_6O wurden irgendwie verändert, als sie mit derselben Schwefelsäure, welche bei obigem Versuche gedient hatte, in einem geschlossenen Rohre auf 100° C. erhitzt wurden.

Gestützt auf ähnliche Beobachtung, welche Lipp[1] beim Isobutyraldehydammoniak gemacht hat, möchte ich die Vermuthung aussprechen, dass dem Körper $C_{15}H_{29}N_3$ möglicherweise die Constitution eines Hydramides zukommen könnte, etwa in dieser Form:

$$\begin{matrix} C_3H_6 & \\ & \searrow N \\ C_3H_6 & \nearrow \\ & \searrow NH \\ C_3H_6 & \nearrow \\ & \searrow N \\ C_6H_{10} & \nearrow \end{matrix}$$

Die Bildung des Condensationsproductes $C_6H_{10}O$ aus Aldehydammoniak ist leicht denkbar nach der Gleichung

$$2C_3H_6O \cdot NH_3 = C_6H_{10}O + 2NH_3 + H_2O.$$

Die Kohlensäure könnte bei diesem Entstehungsprocesse so wirken, dass sie den Aldehydammoniakmolekeln durch Entziehung von Ammoniak Gelegenheit gibt sich zu vereinigen; das in geringer Menge entstandene Ammoniumcarbonat zersetzt sich wieder, so dass man in der Mutterlauge keine Kohlensäure findet.

Es ist hierbei vorausgesetzt, dass in dem Rohproducte ziemlich viel Aldehydammoniak noch unzersetzt aufgelöst ist, was

[1] Berliner Berichte 14, 1746; „Über ein Hydromid der Fettreihe"

nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich ist; der flüssige Theil des Rohproductes würde natürlich an der ganzen Reaction nicht betheiligt sein.

Der Versuch durch ein Bromadditionsproduct Aufschlüsse zu erlangen, scheiterte an der grossen Unbeständigkeit der erhaltenen Verbindung.

Die Molekulargrösse und Constitution von $C_{15}H_{29}N_3$ konnte ich also nicht ermitteln, ebenso wie die Rolle noch unaufgeklärt ist, welche die Kohlensäure bei seiner Entstehung spielt. Jedenfalls dürfte die Molekel ziemlich complicirt sein, und kommt ihr vielleicht noch ein grösseres Gewicht zu.

Darstellung des Parvolins.

Bekanntlich haben Bayer und Ador[1] durch Erhitzen von Acroleinammoniak und Aldehydammoniak Picolin, beziehungsweise Collidin erhalten. Die Eigenschaften dieser künstlich dargestellten Basen stimmen mit denen überein, welche Picolin und Collidin aus Knochenöl aufweisen. Die Siedepuncte differirten allerdings ziemlich bedeutend und zwar höchst wahrscheinlich nur wegen geringer Beimengungen von homologen Basen, welche die Ergebnisse der Analysen nicht merkbar beeinflussten.

Aus meinem Rohproducte habe ich einen basischen Körper erhalten, welcher ebenfalls als ein Homologes vom Pyridin angesprochen werden kann.

Wird das Rohproduct erhitzt, so tritt Zersetzung ein; unter reichlicher Wasser- und Ammoniak-Abspaltung wird die Flüssigkeit dunkel braunroth. Um die hierbei stattfindenden Reactionen ganz zu Ende zu führen, erhitzte ich das Rohproduct in zugeschmolzenen Glasröhren unter wiederholtem Öffnen derselben durch mehrere Tage auf 230 C.

Der Röhreninhalt wurde nun mit Salzsäure versetzt, wobei sich eine obenauf schwimmende ölige Flüssigkeit als in Säure unlöslich abschied. Ich destillirte dieselbe mit Wasserdämpfen ab, fällte den sauren Rückstand mit Kalilauge und destillirte abermals mit Wasserdämpfen. Zur besseren Reinigung wiederholte ich die Lösung, Fällung und Destillation, und hatte nun zwei Partien, eine neutrale und eine basische.

---

[1] Liebig's Annalen, Bd. 155, Seite 281.

Beim Destilliren mit Wasserdämpfen blieb in bedeutender Menge ein fast schwarz gefärbtes Harz zurück, welches zum grössten Theile basisch war, aber zu einer weiteren Untersuchung nicht geeignet erschien.

Das neutrale Product wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der Siedepunct steigt von 120° bis 200° C. Während der von 120° bis 160° siedende Theil einen angenehmen Geruch besitzt und farblos bleibt, riecht der höher siedende intensiv aromatisch, terpentinölähnlich, und färbt sich bald roth. Die niedrige Fraction wurde zur Entfernung eventuell vorhandenen Aldehydes mit Natriumbisulphit geschüttelt, mit Ätzkalk und Ätznatron am Rückflusskühler erhitzt und dann über Natrium destillirt. Der Siedepunct war aber immer noch nicht constant, sondern stieg von 130° bis 160° Die Menge war zu gering, um für weitere Versuche hinzureichen; der Geruch des mehrmals destillirten Productes erinnerte sehr deutlich an den des Hexylalkohols, welcher durch Reduction aus $C_6H_{10}O$ erhalten wird.

Eine Verbrennung der höheren Fraction ergab einen Gehalt von 11·8% Wasserstoff und 75·7% Kohlenstoff.

Das basische Product der trockenen Destillation wurde aus dem wässerigen Destillate, in welchem eine beträchtliche Menge gelöst war, mit Äther ausgeschüttelt, mit Kali getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Man bemerkt bald die Gegenwart zweier verschiedener Basen. Die eine destillirt von 150° bis 180° C., die andere von 180° bis 220° C. Die beiden Hauptfractionen unterscheiden sich einigermassen durch den Geruch.

Um die beiden Basen vollständig zu reinigen, stellte ich die Platindoppelsalze derselben dar.

Das Salz der höher siedenden Base krystallisirt in schönen, rosettenförmig gruppirten spitzigen Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromates. In ganz reinem Zustande zeigen sie blaugrünen Flächenschimmer. Sie sind in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, viel weniger in kaltem und in Alkohol.

Durch fortlaufende Fällungen, wobei das Lösungsmittel immer mehr eingeengt wurde, bekam ich eine Reihe von 10 Fractionen, welche so oft unkrystallisirt wurden, bis sie den

gleichen Platingehalt zeigten. Die letzten Fractionen bereiteten aber Schwierigkeiten, insoferne sie beim Lösen in heissem Wasser immer wieder kleine Mengen eines schmutzigschwefelgelben amorphen in Wasser und Salzsäure so gut wie unlöslichen Platinsalzes abschieden.

Dasselbe haben schon Anderson und Bayer beim Picolin und Pyridin beobachtet. Die Ursache dieser Bildung eines Platinosalzes, wie es Anderson nannte, kann in der Gegenwart reducirender Substanzen gelegen sein.

Dieses schwefelgelbe Platinsalz enthält 31·27% Platin, während für ein dem Picolinplatinosalz entsprechendes Platinosalz des Parvolins 32·01% berechnet sind.

Von den acht im Platingehalt übereinstimmenden Fractionen sah die fünfte, bei 188° C. (uncorr.) schmelzende, am schönsten aus. Ich verwandle sie zur Elementaranalyse.

Krystallwasser enthält des Salz nicht.

I. 0·2277 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0·065 Grm. Platin.

II. 0·2732 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit Kalk 0·345 Grm. Chlorsilber.

III. 0·3809 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·444 Grm. Kohlensäure und 0·1495 Grm. Wasser.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$
Platin	28·54	—	—	28·57
Chlor	—	31·4	—	31 16
Kohlenstoff	—	—	31·78..	31·81
Wasserstoff	—	—	4·35.	4·15.

Die gefundenen Procentzahlen stehen also in guter Übereinstimmung mit jenen, welche die Formel

$$(C_9H_{13}N \cdot HCl)_2 . PtCl_4$$

beansprucht. Die freie Base hätte demnach die Formel $C_9H_{13}N$, welche dem Parvolin zukommt.

Die einzelnen Fractionen des Platinsalzes wurden nun vereinigt, in Wasser mit etwas Salzsäure gelöst und mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die Lösung der Chlorwasserstoffverbindung der Base durch einen Strom von Kohlensäure von gelöstem Schwefelwasserstoff befreit und eingedampft, lieferte weisse nadelförmige Krystalle, welche aber an der Luft zerfliessen und daher zu einer Analyse nicht recht geeignet sind. Das daraus mittelst Ätzkali ausgeschiedene Öl destillirte nun innerhalb fünf Graden.

Der corrigirte Siedepunct ist 198—200° C. bei 745·5 Mm. Barometerstand.

Die sorgfältig mittelst frisch geschmolzenem Ätzkali getrocknete freie Base unterwarf ich nun der Elementaranalyse:

I.[1] 0·2082 Grm. Substanz lieferten 0·609 Grm. Kohlensäure und 0·1816 Grm. Wasser.

II. 0·2844 Grm. Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·03036 Grm. Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	für $C_9H_{13}N$
Kohlenstoff	79·73	—	80·0
Wasserstoff	9·69	—	9·62
Stickstoff	—	10·67	10·37
			99·99%

Es führt also auch die Analyse der freien Base zu derselben Formel.

Die Dampfdichte bestimmte ich nach der Luftverdrängungsmethode von Victor Meyer.

0·1061 Grm. Substanz gaben 21·6 Ccm. verdrängter Luft bei 25° C. und 744 Mm. Barometerstand. Daher ist D = 4·49 bezogen auf Luft als Einheit. Die Formel $C_9H_{13}N$ verlangt D = 4·66.

Das Parvolin ist eine dünnflüssige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist und beim Stehen farblos bleibt, wenn sie aus dem Platinsalz ausgeschieden wurde; sonst wird sie bald bräunlich gelb. Es besitzt einen sehr intensiven aromatischen Geruch, welcher dem der anderen Pyridin-

[1] Die Base ist ausserordentlich schwer verbrennlich; es ist stundenlanges Glühen im Sauerstoffstrome nöthig, um die sich reichlich abscheidende Kohle zu verbrennen.

basen sehr ähnlich ist und schmeckt äusserst bitter. Es ist in Wasser nicht unerheblich löslich, leicht in Alkohol und Äther. Mit Salzsäure entwickelt es weisse Nebel und färbt Fichtenholz gelb.

Mit Pikrinsäure gibt Parvolin einen in schönen gelben Blättchen von der Farbe der Pikrinsäure krystallisirenden Körper, welcher in Alkohol leichter löslich ist als in Wasser. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ungefähr die der freien Pikrinsäure. Die entstandene Verbindung enthält je eine Molekel Parvolin und Pikrinsäure. Ihr Schmelzpunct liegt bei 149° C. (uncorr.).

Mit Tanninlösung gibt Parvolin einen weissen flockigen Niederschlag, welcher in Alkohol leicht löslich ist. Mit Phospor-wolframsäure fällt es einen schwach bläuchlichweissen Körper, der sich bei Zusatz von Salzsäure vermehrt und in Alkohol unlöslich ist. Kaliumquecksilberjodid gibt eine gelblichweise Fällung, leicht löslich in Alkohol und Salzsäure.

Jodjodkaliumlösung fällt einen braunen flockigen Niederschlag, der von Schwefelkohlenstoff unter Violettfärbung aufgenommen wird. Kaliumwismuthjodid verursacht ebenfalls einen flockigen dunkelbraunen Niederschlag, der in Salzsäure löslich ist und durch Alkohol gelb gefärbt wird. Die vorstehenden Reactionen wurden mit einer wässerigen Lösung des Parvolins ausgeführt.

Seine Salzsäureverbindung gibt ein Golddoppelsalz, das in gelben Nadeln krystallisirt, aber an der Luft zerfliesst.

Die Eigenschaften des von mir erhaltenen Parvolins stimmen mit denen überein, welche Parvolin aus bituminösem Schiefer aufweist, soweit sie eben bekannt sind. Der Siedepunct jedoch wurde bis jetzt bei 188° C. angegeben, während ich fand, dass Parvolin bei 198—200° C. siedet. Allein dies ist nicht entscheidend, da bekanntermassen die Siedepuncte der Pyridinbasen durch kleine Beimengungen ihrer Homologen ausserordentlich stark alterirt werden. Das natürliche nur durch Destillation isolirte Parvolin hat solche Beimengungen jedenfalls enthalten, während das künstliche Parvolin durch Darstellung des Platindoppelsalzes gereinigt wurde, der von mir beobachtete Siedepunct dürfte also eher der richtige sein.

Ich gehe nun zu der nieder siedenden Base über, welche bei der trockenen Destillation meines Rohproductes neben Parvolin

erhalten wurde. Sie destillirt nach der Reinigung mit Salzsäure zwischen 150° und 180° C.; an meisten geht bei 160° über. Sie riecht anders als Parvolin, erinnert aber ebenfalls gleich an Pyridinbasen.

Sie entsteht nur in geringer Menge, wesshalb das Platinsalz nicht ganz gut zu reinigen war; es bildete sich überdies auch hier wieder ein schwefelgelbes amorphes Salz, wahrscheinlich eine Platinoverbindung. Das Platindoppelsalz ist licht gelbbraun, krystallisirt undeutlich und wird leicht harzig.

0·2128 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen und Glühen 0·007 Grm. Wasser und 0·0678 Grm. Platin.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4+H_2O$.
Wasser	3·28	2·95
Platin	31·86	31·85

Wie man sieht, stimmen diese gefundenen Procentzahlen gut mit denen überein, welche das Picolin-Platindoppelsalz mit einer Molekel Krystallwasser fordert.

Die erhaltenen Mengen des reinen Salzes waren nicht hinreichend, um weitere Bestimmungen zu machen. Dass Picolin neben Parvolin entstanden sei, ist übrigens gar nicht unwahrscheinlich.

Die Base ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruche, der viel intensiver ist als beim Parvolin, und von brennend bitterem Geschmacke; sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, und Äther, reagirt alkalisch und bildet mit Salzsäure weisse Nebel wie das Parvolin. Der Siedepunct des Picolins wird bei 135° C. angegeben. Die hier sich ergebende Differenz von circa 25° C. ist zwar bedeutend, beweist aber doch nicht mit Sicherheit, dass der vorliegende Körper kein Picolin ist.

Dieselben Basen, welche das Rohproduct beim Erhitzen liefert, entstehen, wenn man die Mutterlauge des krystallisirten Körpers $C_{15}H_{29}N_3$ und anderseits diesen selbst in zugeschmolzenen Röhren über 200° erhitzt. Im letzteren Falle ist die Ausbeute eine viel bessere, indem etwa 50% Parvolin gebildet werden. Viel weniger entsteht davon, wenn $C_{15}H_{29}N_3$ mit Säuren auf 100° C. erhitzt wird.

In welcher Weise Parvolin aus Propionaldehydammoniak gebildet wird, ist nicht ganz leicht zu verstehen. Die einfache Formelgleichung

$$3\,C_3H_6O + NH_3 = C_9H_{15}N + 3\,H_2O$$

entspricht der Wirklichkeit schon desshalb nicht, weil die Base dann 15 Atome Wasserstoff enthalten müsste und ein Dihydroparvolin wäre, wogegen aber entschieden die Resultate der Analysen sprechen. Für ein solches Dihydroproduct berechnen sich nämlich folgende Procentzahlen:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
78·83%	10·94%	10·21%

für $C_9H_{13}N$ aber berechnen sich

C = 80	H = 9·62	N = 10·37

gefunden wurden bei der Elementaranalyse

C = 79·73	H = 9·69	N = 10·67

Man könnte sich den Bildungsprocess des Parvolins etwa so vorstellen:

Aus einer Molekel $C_6H_{10}O$, dessen Bildung aus Propionaldehydammoniak leicht zu begreifen ist, und aus einer Molekel $C_3H_6O.NH_3$, beziehungsweise aus drei Molekeln Aldehydammoniak entsteht das Parvolindihydrür, welches sogleich unter Abgabe von zwei Wasserstoffatomen Parvolin bildet. Dieser Wasserstoff kann gleichzeitig vorhandenes $C_6H_{10}O$ zu Hexylalkohol reduciren. Thatsächlich ist ja ein entsprechend riechendes neutrales Product in dem Röhreninhalte gefunden worden.

Ich will das Gesagte durch die beigegebenen Structurformeln versinnlichen:

```
                NH2                                             N
                   \                                         //   \
           CHO      CH.OH                                  CH       CH
            |        |            —2H2O =                   |        ||
    CH3—C           CH2.CH3                          CH3—C          C |H|.CH3
            \\                                              \\     /
             CH                                               C  |H|
             |                                                |
            C2H5                                             C2H5
```

Aus dem Dihydrür entsteht dann unter Austritt der beiden eingeklammerten Atome des Parvolin:

```
              N
         HC //  \ CH
           |     ||              = C9H13N
  CH3 — C \\  / C . CH3
              C
              |
             C2H5
```

$= C_9H_{13}N$

Nach dieser Formulirung enthielte das Parvolin drei Seitenketten, eine Äthyl- und zwei Methylgruppen.

Ich brachte nun in ein Glasrohr $C_6H_{10}O$, C_3H_6O und alkoholisches Ammoniak in molekularen Mengen nach der Gleichung

$$C_6H_{10}O + C_3H_6O + NH_3 = C_9H_{13}N + 2H_2O + H_2,$$

und erhitzte über 200° C. Es konnte ja sein, dass man so eine bessere Ausbeute an Parvolin bekäme als nach dem alten Verfahren. Diese Hoffnung gieng aber nicht in Erfüllung. Die Producte blieben ganz dieselben.

Es war auch interessant, zu erfahren, ob durch Einwirkung von Ammoniak auf $C_6H_{10}O$ allein und darauffolgendes Erhitzen Parvolin erhalten werden kann.

$C_6H_{10}O$ stellte ich dar nach der Vorschrift von Lieben und Zeisel, indem ich Propionaldehyd mit dem gleichen Volum einer wässerigen Lösung von essigsaurem Natron in einem Glasrohre durch 48 Stunden auf 100° C. erhitzte.

Um nicht mit alkoholischem Ammoniak erhitzen zu müssen, liess ich zunächst gasförmiges Ammoniak durch $C_6H_{10}O$ streichen. Es fällt da ein weisser Niederschlag aus, der aber bald unter Wasserabspaltung verschwindet. Es bleibt eine braunrothe Flüssigkeit, welche noch dunkler wird, wenn man die Einwirkung des Ammoniaks am Rückflusskühler fortsetzt. Das Product wurde in einem geschlossenen Rohre durch zwei Tage auf 150° C. erhitzt. Der Röhreninhalt wies dieselben Producte auf, welche man bei der trockenen Destillation des Rohproductes erhält. Er wurde mittelst Salzsäure in einen neutralen und einen basischen Theil getrennt und der letztere mit Wasserdämpfen destillirt. Die Ausbeute an Parvolin war nicht schlecht; von der niederen Base ist wieder nur sehr wenig entstanden.

Die Bildung des Parvolins aus $C_6H_{10}O$ und Ammoniak lässt sich ähnlich vorstellen wie oben. Aus drei Molekülen $C_6H_{10}O$ entstehen zwei Moleküle Parvolin, indem ein $C_6H_{10}O$ an Stelle der doppelten Bindung zerrissen wird. Der Bildungsprocess drückt sich dann so aus:

$$3C_6H_{10}O + 2NH_3 = 2C_9H_{13}N + 3H_2O + 2H_2,$$

während die Entstehung des Collidins aus Aldehydammoniak, beziehungsweise aus Crotonaldehyd und Ammoniak folgender Gleichung entspricht:

$$2C_4H_6O + NH_3 = C_8H_{11}N + 2H_2O.$$

Weitere Aufschlüsse über die Constitution und folglich auch über die Bildungsweise des Parvolins versprach die Oxydation zu geben.

Oxydation des Parvolins.

Nach einem mit kleiner Menge ausgeführten Versuche wurden 12 Grm. Parvolin von dem Siedepuncte 190—200° C. in Wasser vertheilt, so dass es eine Emulsion darstellte und am Rückflusskühler unterhalb der Kochtemperatur nach und nach mit einer vierprocentigen Chamäleonlösung versetzt. Ich nahm so viel Kaliumpermanganat, als zur Bildung einer Pyridintricarbonsäure nöthig ist. Die Oxydation dauerte unter diesen Umständen etwa fünf Tage. Der Geruch der Reactionsflüssigkeit veränderte sich bald und unterschied sich später ziemlich stark von dem des Parvolins. Nach dem Abfiltriren und gehörigen Auswaschen des Braunsteins wurde die Lösung eingedampft und dann genau mit Schwefelsäure neutralisirt. Cadmiumsulphat bringt dann einen krystallinischen weissen Niederschlag hervor, der sich mit Wasser sehr gut auswaschen lässt und in verdünnter Salzsäure löslich ist. Man erhält ihn aber nur in genau neutralisirter Lösung; gar nicht entsteht er, wenn man mit Essigsäure neutralisirt. Es ist zweckmässig, in warmer Lösung zu fällen und mit dem Niederschlage eine Zeit lang zu kochen. Ich erhielt 15 Grm Cadmiumsalz.

Es enthält vier Molekule Krystallwasser, wovon zwei beim langen Stehen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 140° C.

die beiden andern aber erst nach längerem Erhitzen weit über 200° C. entweichen; es beginnt bei dieser Temperatur auch schon die weitere Zersetzung des Salzes.

2·1787 Grm. Substanz verloren über Schwefelsäure 0·227 Grm. Wasser = 10·42°/₀, für zwei Moleküle Wasser berechnen sich, wie aus dem Weiteren hervorgehen wird, 10·32 Procente.

Mit diesem schwefelsäuretrockenen Salze wurden analytische Bestimmungen gemacht.

I. 0·303 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen und Glühen 0·0265 Grm. Wasser und 0·123 Grm. CdO.

II. 0·5325 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·0832 Grm. Wasser und 0·5192 Grm. Kohlensäure.

III. 0·402 Grm. Substanz lieferten 0·075 Grm. Wasser und 0·395 Grm. Kohlensäure.

IV. 0·490 Grm. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·02195 Grm. Stickstoff.

	Gefunden				Be echnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_7H_3.NO_4.Cd+2H_2O$.
Wasser	8·75	—	—	—	8·64
Cadmium	35·5	—	—	—	35·7
Kohlenstoff	—	26·57,	26·79	—	26·87
Wasserstoff	—	1·73,	2·08	—	2·23
Stickstoff	—	—	—	4·48.	4·47.

Dieses Resultat zeigt, dass die erhaltene Säure nicht eine Tricarbonsäure, sondern eine Dicarbonsäure des Pyridins ist.

Um die Säure selbst zu bekommen, löste ich das Cadmiumsalz in ganz verdünnter Salzsäure und zerlegte es mit Schwefelwasserstoff. Das ausgeschiedene Cadmiumsulphid hält die Säure ziemlich hartnäckig zurück und muss mehrmals mit Wasser ausgekocht werden. Beim Eindampfen des Filtrates und der Waschwässer erhielt ich die Salzsäureverbindung der Säure, welche in Wasser sehr leicht löslich ist. Durch öfteres Eindampfen zur Trockniss bekam ich nach und nach die freie Säure.

Sie musste oftmals aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, bis die mittleren Fractionen rein weiss wurden; die

anderen färbten sich nach kurzer Zeit bräunlich oder fielen schon so aus der Lösung. Die reinste Fraction verwendete ich zur Elementaranalyse.

I. 0·316 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·1057 Grm. Wasser und 0·5847 Grm. Kohlensäure.

II. 0·357 Grm. Substanz gaben 0·1228 Grm. Wasser und 0·658 Grm. Kohlensäure.

Krystallwasser fand ich keines.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_5.NO_4$
Kohlenstoff	50·14,	50·26	50·29
Wasserstoff	3·69,	3·82	2·99.

Es blieb bei der Verbrennung im Schiffchen ein Rückstand, der mehrere Milligramm wog; die Säure war also trotz des often Umkrystallisirens noch nicht rein.

Sie krystallisirt in kreidigen mykroskopischen Nadeln, welche zu Krusten vereinigt sind. Ihr Schmelzpunct liegt bei 219° C. (uncorr.)

Sie ist in kaltem Wasser und heissem Alkohol schwer löslich, bedeutend leichter in heissem Wasser, unlöslich in Äther, schmeckt sauer mit bitterem Beigeschmacke und röthet blaues Lackmuspapier.

Um noch eine analytische Bestätigung dafür zu bekommen, dass die Säure zweibasisch ist, neutralisirte ich sie mit titrirtem Ammoniak; 0·420 Grm. wurden in 200 Ccm. Wasser gelöst und verbrauchten 4·6 Ccm. Ammoniaklösung vom Titre 0·017218 = 0·079 Grm. Ammoniak. Das entspricht dem Molekulargewichte 31·5, während zwei Moleküle Ammoniak 34 ausmachen. Da die Säure nicht ganz rein ist, so kann diese Differenz nicht überraschen; der gefundene Werth bestätigt trotzdem das Resultat der Analysen.

Mit Eisenvitriol zusammengebracht gibt die Säure eine rothe Farbenreaction und fällt nach kurzer Zeit einen schmutzigbraunen Niederschlag.

Mit Bleizucker gibt sie weisse Flocken, die sich weder im Fällungsmittel noch in Essigsäure, wohl aber in Salpetersäure lösen.

Chlorcalcium fällt nach und nach aus dem neutralen Ammoniumsalze ein weisses krystallinisches Pulver. Silbernitrat und Mercuronitrat geben weisse flockige Fällungen.

Die Salzsäureverbindung wird durch Platinchlorid gelb gefällt.

Beim Erwärmen mit essigsaurem Kupfer gibt die Säure einen licht blaugrünen Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird und sich mit Wasser sehr gut waschen lässt.

0·4435 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen über 200° C. und beim Glühen 0·1523 Grm. Kupferoxyd, aber kein Wasser.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_3NO_4.Cu.$
27·4%	27·63%

Wenn man die erhaltene Säure mit den bekannten Pyridindicarbonsäuren vergleicht, so sieht man, dass sie grosse Ähnlichkeit mit der Lutidinsäure hat. Beide Säuren schmelzen bei 219° C. (uncorr.) unter Zersetzung und geben mit Eisenvitriol eine charakteristische rothe Farbenreaction. Beide gaben mit Bleizucker weisse Fällungen, die durch einen Überschuss des Fällungsmittels nicht in Lösung gebracht werden. Silbernitrat bringt in beiden Säuren einen flockigen, weissen Niederschlag hervor, welcher sich in Ammoniak und Salpetersäure leicht löst. Ebenso bringt Chlorcalcium in Lösungen des neutralen Ammoniumsalzes gleiche Niederschläge hervor. Beide werden durch essigsaures Kupfer licht blaugrün gefällt.

Dagegen wird die Lutidinsäure[1] und das eben genannte Kupfersalz krystallwasserhältig beschrieben, was meiner Beobachtung widerspricht. Ebenso geben Weidel und Herzig an, dass sich die Lutidinsäure in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem Wasser und Alkohol aber sehr leicht löse, während ich gefunden habe, dass meine Säure in kaltem Wasser nur ungefähr doppelt so löslich ist als Gyps und auch von kochendem Wasser nur langsam in keineswegs bedeutender Menge aufgenommen wird.

---

[1] Monatshefte. I. 20.

Da aber keine bestimmten Verhältnisse angegeben und die Ausdrücke „leicht“ und „schwer löslich“ sehr verschieden zu nehmen sind, da ferner der Krystallwassergehalt bei den Pyridincarbonsäuren je nach Umständen wechselt, so stehe ich nicht an, wenn auch mit einigem Vorbehalte, die von mir aus Parvolin dargestellte Pyridindicarbonsäure als Lutidinsäure anzusprechen. Mein Substanzvorrath reichte nicht hin, um weitere Bestätigungen für diese Annahme suchen zu können.

Da über die Stellung der Carboxylgruppen in der Lutidinsäure nichts bekannt ist, so gibt sie auch keinen Aufschluss über die Stellung der Seitenketten des Parvolins. Allein so viel scheint beinahe gewiss, dass in letzterem nicht drei, sondern nur zwei Seitengruppen enthalten seien, und zwar müssen es Äthylgruppen sein, da es doch sehr unwahrscheinlich ist, dass bei der Oxydation ein Methyl oder Äthyl aus dem Pyridinkerne verschwinden sollte. Diese Erwägung spricht gegen die Formulirung der Bildung von Parvolin aus Aldehydammoniak, wie ich sie oben dargestellt habe.

Destillation mit Kalk.

Als letzte Bestätigung dafür, dass mein Parvolin eine Pyridinbase und die daraus dargestellte Säure eine Pyridindicarbonsäure sei, diente die Destillation der Säure mit Ätzkalk.

Ich rührte mit der Lösung der Säure Ätzkalk zu einem Brei an, trocknete und erhitzte des Gemenge des Kalksalzes mit überschüssigem Ätzkalk in einem Glasrohre, durch welches ein langsamer Luftstrom geführt wurde, erst schwach und dann zum Glühen. Es trat sofort intensiver Geruch nach Pyridin auf; die entweichenden Dämpfe wurden in vorgelegter Salzsäure aufgefangen, welche sich aber bald von gleichzeitig gebildetem Pyrrol dunkelbraun färbte. Ich reinigte das Pyridin von letzterem durch zweimaliges Fällen mit Ätzkali und Destilliren mit Wasserdämpfen.

Die nunmehr farblos bleibende wässerige Lösung wurde mit Salzsäure eingedampft und mit concentrirt salzsaurem Platinchlorid versetzt. Zuerst fiel ein schwefelgelbes Platinsalz, beim Verdunsten der Lösung aber orangerothes Pyridinplatinchlorid aus. Von letzterem bestimmte ich den Platingehalt.

0·1945 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf 100° C. und Glühen 0·066 Grm. Platin; Wasser enthält das Salz nicht.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_5NHCl)_2.PtCl_4$
Platin	33·93%	34·45%.

Für eine Siedepunktbestimmung reichte die Menge des Pyridins nicht hin.

Bemerkungen über die Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Bei Ausführung der in vorstehender Arbeit vorkommenden Stickstoffbestimmungen bin ich Schwierigkeiten begegnet, die zwar nicht unbekannt, aber doch, wie mir scheint, nicht genug gewürdigt sind. Die Verdrängung der Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure gelingt nämlich nur dann annähernd vollständig, wenn sie bei hoher Temperatur durchgeführt wird; bei dem gewöhnlichen Verfahren dagegen, auch wenn man sehr lange Zeit Kohlensäure (mit Hilfe eines besonderen Entwicklungsapparates) durchleitet, bleibt, besonders bei Anwendung von feinem Kupferoxyd, erheblich viel Luft in dem Apparate zurück, die erst während der Verbrennung zugleich mit dem Stickstoff zur Entwicklung kommt. Ich fand in einigen Bianco-Versuchen (ohne Substanz) ihre Menge = 1—2 Ccm. Durch wiederholtes abwechselndes Auspumpen des Apparates (mit Hilfe einer Bunsen'schen Pumpe) und Füllen mit Kohlensäure kann der Fehler zwar verringert, doch kaum beseitigt werden. Die besten Resultate bekam ich bei Anwendung des folgenden Verfahrens:

In einem Rohre von 100 Cm. Länge, das rückwärts ausgezogen war, folgten der Reihe nach 20—25 Cm. Natriumbicarbonat, 8 Cm. körniges Kupferoxyd, dann höchstens 5 Cm. feines Kupferoxyd mit der Substanz. (Man kann das feine Kupferoxyd bei Flüssigkeiten und leicht verbrennlichen Substanzen ganz weglassen). 40 Cm. körniges Kupferoxyd, eine Rolle aus Kupferdrahtnetz von 12 Cm. und eine Rolle aus oxidirtem Kupfernetz von 8 Cm. Länge.

Es wurde nun zunächst durch Kohlensäure auf einem Entwicklungsapparat die Hauptmenge der Luft verdrängt, dann das Rohr rückwärts abgeschmolzen und seiner ganzen Länge nach erhitzt, mit Ausnahme von 10 Cm., wo sich die Substanz befand. Das Natriumbicarbonat erhitzt man erst und zwar schwach, wenn das Kupferoxyd bereits in dunkler Rothgluth ist. Der grösste Theil des Bicarbonates muss aufgespart werden für den Schluss der Operation. Jetzt werden rückwärts die Flammen ausgelöscht bis auf eine, welche sich zwischen der Substanz und dem Bicarbonat befindet und verhindern soll, dass erstere nach rückwärts diffundirt. Man führt nun die Verbrennung wie gewöhnlich durch.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Professor Lieben für die freundliche Unterstützung zu danken, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit gewährt hat.
